

⑤

Int. Cl.:

B 44 f, 1/12
G 03 b, 27/54

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.: 75 d, 5/03
57 a, 5/05

⑩

Offenlegungsschrift 2048853

⑪

Aktenzeichen: P 20 48 853.3

⑫

Anmeldetag: 5. Oktober 1970

⑬

Offenlegungstag: 15. April 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑯

Datum: 7. Oktober 1969

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑯

Aktenzeichen: 864333

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Versetzung eines auf einer Unterlage vorhandenen Bildes oder eines Schriftstücks in einen seine Reproduktion verhindernden Zustand

⑯

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑯

Anmelder: Xerox Corp., Rochester, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Weickmann, F. A., Dipl.-Ing.; Weickmann, H., Dipl.-Phys.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Patentanwälte, 8000 München

⑯

Als Erfinder benannt: Bresnick, Herbert L., Rochester, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2048853

PATENTANWÄLTE

DIPLO.-ING. F. WEICKMANN,

DIPLO.-ING. H. WEICKMANN, DIPLO.-PHYS. DR. K. FINCKE

DIPLO.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPLO.-CHEM. B. HUBER

2048853

XPR

8 MÜNCHEN 27, DEN
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 483921/22XEROX CORPORATION,
Rochester, N.Y. 14603/U.S.A.

Verfahren zur Versetzung eines auf einer Unterlage vorhandenen Bildes oder eines Schriftstücks in einen seine Reproduktion verhindernden Zustand

Es gibt Fälle, in denen ein Schriftstück nur begrenzt umlaufen oder nur in einem Exemplar vorhanden sein soll. Es kann beispielsweise vertrauliche Informationen enthalten, die nur wenigen oder nur einer Person zugänglich sein sollen. Dabei kann es sich beispielsweise um Geschäftspapiere, Karten, Filmbilder, Zeichnungen, Pläne, militärische Befehle und ähnliche Unterlage handeln. Mit der Entwicklung der Vervielfältigungs- und Kopiermaschinen ist es möglich geworden, daß fast jedes Schriftstück auch ohne besondere Genehmigung leicht kopiert werden kann. Die Erfindung soll eine einfache und billige Möglichkeit zur Verhinderung der nicht genehmigten Kopie von Dokumenten schaffen. Auf diese Weise soll die Geheimhaltung von Schriftstücken ermöglicht werden.

Will man ein Schriftstück nicht reproduzierbar machen, so gibt es verschiedene Probleme, die unüberwindlich erscheinen. Einerseits muß das Schriftstück bzw. ein nicht zu reproduzie-

109816/1599

2048853

- 2 -

render Teil eines Schriftstücks bei normalem Licht lesbar und dauerhaft sein, keine Spezialbehandlung erfordern und in der Herstellung relativ billig sein. Andererseits muß das Schriftstück mit bekannten Kopier- und Vervielfältigungs- vorrichtungen nicht reproduzierbar sein. Eine bereits vorgeschlagene Lösung besteht darin, die Schriftstücke auf einem Papier anzufertigen, das ein anormales Format hat. Dadurch ist es extrem schwierig, solche Schriftstücke zu reproduzieren, da sie nicht leicht in die üblichen Kopiermaschinen einzupassen sind. Diese Lösung ist jedoch hinsichtlich Handhabung und Kosten unpraktisch, da besondere Papierformate benötigt werden und die Bilder vergrößert oder verkleinert werden müssen, um eventuell Kopien auf Normalformat erzeugen zu können. Eine weitere vorgeschlagene Lösung besteht darin, das Schriftstück so zu kodieren, daß das Kopiergerät mit einem Dekodierer erkennen kann, daß das Schriftstück nicht reproduziert werden darf. Diese Lösung erfordert ein aufwendiges Dekodier- bzw. Erkennungssystem. Ferner wird dadurch nicht die Flexibilität ermöglicht, die beispielsweise ein Kopieren auch mit solchen Geräten verhindern soll, die kein derartiges Erkennungssystem haben.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, das die Reproduktion eines Schriftstücks verhindert, das Lesen des Schriftstücks bei normalem Licht gestattet, keine Spezialbehandlung erfordert und die Herstellung dauerhafter Schriftstücke auf billige Weise ermöglicht.

Ein Verfahren zur Verzettelung eines auf einer Unterlage vorhandenen Bildes oder eines Schriftstücks in einen seine Reproduktion verhindernden Zustand ist zur Lösung dieser Aufgabe erfindungsgemäß derart ausgebildet, daß eine Unterlage verwendet wird, die mit einem fotochromen Farbstoff behandelt ist, der bei Beleuchtung eine Abdunkelung oder Aufhellung der Unterlage bewirkt.

109816/1599

2048853

- 3 -

Fotochrome Farbstoffe erfahren bei Beleuchtung eine Farbänderung. Im engeren Sinne kann der Fotochromismus als eine reversible Farbänderung bestimmter Verbindungen beschrieben werden, die unter dem Einfluß von Strahlung eine Änderung ihrer molekularen Struktur erfahren. Dieser Effekt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ausgenutzt.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes nicht reproduzierbares Schriftstück zeichnet sich durch einen Anteil eines fotochromen Farbstoffes seiner Unterlage aus. Wird ein solches Schriftstück einer über das Umgebungslicht hinausgehenden Beleuchtung ausgesetzt, so wird es gleichmäßig abgedunkelt oder aufgehellt, so daß seine Reproduktion verhindert ist.

Ein Kopiergerät zur Erzeugung nicht reproduzierbarer Kopien von Schriftstücken arbeitet zweckmäßig derart, daß die Kopiunterlage vor der Belichtung mit einem farblosen, fotochromen Farbstoff behandelt wird. Es ist auch möglich, in einem Kopiergerät Bildes eines Schriftstückes mit einem fotochromen Toner zu erzeugen. Dadurch wird der Toner bei Beleuchtung in einen Zustand versetzt, der seine Unterscheidung gegenüber dem Bilduntergrund verhindert.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Bild auf einem Papierblatt oder einem anderen geeigneten Bildträger erzeugt, wonach der Bildträger mit einem fotochromen Stoff überzogen oder imprägniert wird. Das Bild kann jedoch auch aufgebracht werden, nachdem der Bildträger mit dem fotochromen Stoff behandelt wurde. Bei Einwirkung starker Beleuchtung wird der so behandelte Bildträger gleichmäßig abgedunkelt oder in seiner Farbe verändert, wodurch das auf ihm enthaltene Bild nicht reproduzierbar ist. Abhängig von dem jeweils ausgewählten fotochromen Material gelangt der Bildträger nach Ablauf einer bestimmten Zeit wieder in seinen Anfangszustand.

109816 / 1599

2048853

- 4 -

Dieser Vorgang kann durch Einwirkung von Wärme auch beschleunigt werden. Es können jedoch auch solche fotochrome Stoffe gewählt werden, die ihren zweiten Zustand für längere Zeit beibehalten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Darstellung eines Kopievorganges bekannter Art und

Fig. 2 eine Darstellung eines Kopievorganges nach der Erfindung.

In Fig. 1 ist in vereinfachter Darstellung eine Vervielfältigungs- oder Kopieranordnung bekannter Art gezeigt. Auf einem Bildträger 1 befindet sich ein Bild 2. Wird der Bildträger 1 in das Vervielfältigungsgerät 3 eingegeben, so wird eine Kopie 4 erzeugt und das Original 1 ohne Änderung seines Zustandes ausgegeben. Das Vervielfältigungsgerät 3 kann ein Gerät bekannter Art sein, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 2 357 809 beschrieben ist.

Fotochrome Farbstoffe der vorstehend genannten Art sind Substanzen, die ihre Farbe ändern und manchmal bei Einwirkung von Strahlungsenergie bestimmter Teile des elektromagnetischen Spektrums reversible Absorptionsänderungen zeigen. Bei Fehlen von Wärme oder aktivierender Strahlung haben fotochrome Substanzen relativ stabile Konfigurationen mit charakteristischen Absorptionseigenschaften. Werden sie jedoch einer Energie wie z.B. aktivierender Strahlung oder Wärme ausgesetzt, so werden die Eigenschaften der bestrahlten Bereiche wesentlich geändert. Es gibt viele für die Durchführung der Erfindung geeignete fotochrome Verbindungen. Die Art der jeweils ausgewählten Verbindung hängt von den gewünschten Ergebnissen hinsichtlich Farbe und Zeit der Farbänderung ab. Typische organische foto-

109816/1599

2048853

- 5 -

chrome Verbindungen sind Spiropyrane wie:

1,3,3-Trimethyl-6'-nitro-8'-allyl-spiro[(2'H-1'-benzopyran-2,2'-indolin)];
1,3,3-Trimethyl-5,6'-dinitro-spiro (2'H-1'-benzopyran 2,2'-indolin);
1,3,3-Trimethyl-7'-nitro-spiro (2'H-1'-benzopyran 2,2'-indolin);
1,3,3-Trimethyl-8'-nitro-spiro (2'H-1'-benzopyran-2,2'-indolin);
1,3,3-Trimethyl-6'-methoxy-8'-nitro-spiro (2'H-1'-benzopyran-2,2'-indolin);
1,3,3-Trimethyl-7-methoxy-7'-chlor-spiro (2'H-1'-benzopyran-2,2'-indolin);
1,3,3-Trimethyl-5-chlor-5'-nitro-8' methoxy-spiro (2'H-1'-benzopyran 2,2'-indolin)];
1,3-Dimethyl-3-isopropyl-6'-nitro-spiro (2'H-1'-benzopyran-2,2'-indolin);
6'-Nitro-8'-methoxy-1,3,3-trimethyl-indolinbenzopyrylospiran; und
6'-Nitro-1,2,3-trimethyl-indolinbenzopyrylospiran.

Typische anorganische fotochrome Verbindungen sind fotochrome Glasarten, dotierte Erdalkalisulfide wie Magnesiumsulfid, Calciumsulfid und Bariumsulfid, dotiert mit Mangan, Kupferhalogenide wie Kuprochlorid, Quecksilberhalogenide, Quecksilbercyanate, Quecksilberthiocyanate und Quecksilberselenide, die Selenocyanide wie Chlorquecksilberselenocyanid, Bromquecksilberselenocyanid, Hydrosulfoquecksilberselenocyanid, Hydroseleenoquecksilberselenocyanid, Hydroseleenoquecksilbersulfocyanid, aktiviertes Titandioxid, Wismutoxalat, Lithiumamid und Mischungen dieser Stoffe.

Die fotochromen Verbindungen können in Überzugsschichten verwendet werden, die ihnen eine Form geben, in der sie an

109816/1599

2048853

- 6 -

einem Bildträger oder an der Oberfläche eines Schriftstücks anhaften. Auch können die fotochromen Verbindungen in transparente Kunststoffe eingemischt sein, die keine fotochrome Farbumkehrung zeigen. Jedes geeignete Material kann als Unterlage für fotochrome Stoffe dienen. Typische derartige Unterlagen sind Zink, Aluminium, Glas, Messing, Polyäthylen, Polypropylen, wärmehärtbare Harze wie Harnstoff-Formaldehyd- und Epoxyharze, ferner normales Feinpapier. Die Auswahl der Unterlage ist vom jeweiligen Verwendungszweck abhängig. Weitere Beispiele fotochromer Stoffe sind in der US-Patentschrift 3 422 759 beschrieben.

Die Erfindung macht sich die Tatsache zunutze, daß ein auf normale Weise zu reproduzierendes Schriftstück einer Lichtquelle ausgesetzt werden muß, die sichtbares Licht abgibt. Normalerweise ist die Lichtabgabe solcher Lichtquellen ziemlich stark. Wird das Papier mit einem der vorstehend genannten fotochromen Stoffe behandelt und dann einer starken Strahlung ausgesetzt, so wird es abgedunkelt oder ändert seine Farbe. Auf diese Weise wird jedes Bild auf einem Bildblatt gegenüber dem Bilduntergrund nicht mehr unterscheidbar sein. Ferner kann die Farbumkehrung als Anzeige dafür ausgenutzt werden, daß ein Kopiervorgang durchgeführt wurde, auch wenn die Farbänderung für ein Verhindern der Kopie zu langsam vor sich geht. Jeder geeignete fotochrome Farbstoff kann eine Abdunkelung oder Löschung des Bildes in einer vorgegebenen gewünschten Zeit verursachen. Auch kann die Wiederherstellung des Bildes durch Einwirkung von Wärme beschleunigt werden, indem es beispielsweise mit infraroter Strahlung oder mit Kohlenwasserstoffdämpfen von Toluol oder Benzol behandelt wird.

In Fig. 2 sind in vereinfachter Darstellung die Schritte dargestellt, durch die ein Bild auf einer nach der Erfindung behandelten Unterlage nicht reproduzierbar gemacht werden kann.

109816/1598

2048853

- 7 -

Ein Bild 12 ist auf einem Blatt 11 vorhanden, das mit einem farblosen fotochromen Farbstoff wie z.B. 6'-Nitro-1,3,3-trimethylindolinbenzospiropyran behandelt ist, wodurch das Bild bei normalem Licht erkennbar ist und das Aussehen des Bildblattes nicht geändert wird. Dieser Farbstoff ist bei Zimmertemperatur stabil und erhält bei Einwirkung von Lichtenergie von ca. 10^{-2} Erg/cm² im elektromagnetischen Spektrum von 3000 - 4000 Angströmeinheiten eine dunkelblaue Färbung, während er bei Einwirkung einer Energie von ca. 1 Joule im roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums von ca. 7500 Angströmeinheiten gelöscht wird. Es kann eine Mischung gebildet werden, indem der Farbstoff in einem Lösungsmittel wie z.B. Toluol oder Benzol zusammen mit einem Bindemittel wie Polystyrol oder Methylmethacrylat gelöst wird. Diese Lösung wird dann zur Schichtbildung oder Imprägnierung eines normalen Papiers verwendet und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Wird das Blatt 11 in ein Vervielfältigungs- oder Kopiergerät 15 eingegeben, so wird es darin bei eingeschalteter Lichtquelle mit Licht bestrahlt, das den Farbstoff in eine Abdunkelungsreaktion versetzt und das Bild nicht unterscheidbar macht. Die Kopie 14 wird aus dem Gerät als leeres Blatt ausgegeben. Das Originalblatt 11 wird in einem gleichmäßig abgedunkelten Zustand ausgegeben. Nach einer ausreichenden Zeit gelangt das Blatt 11 wieder in seinen Anfangszustand. Diese Zeit hängt von dem jeweils ausgewählten fotochromen Farbstoff ab. Um diese Rückumwandlung zu beschleunigen, kann das Blatt 11 durch einen Rückumwandler 16 geleitet werden, der ein Heizelement, eine infrarote Strahlungsquelle oder eine Vorrichtung zur Erzeugung von Lösungsmitteldämpfen enthält.

Wird ein fotochromer Stoff verwendet, dessen Farbänderung zu langsam vor sich geht, um die Erzeugung einer ersten Kopie zu verhindern, so können speziell abgeänderte Kopier-

109816/1599

2048853

- 8 -

geräte verwendet werden. In diesen ist eine besondere Lichtquelle auf dem Weg des Originals zur Belichtungsstation vorgesehen. Auch kann das Original der normalen Belichtungslichtquelle eine gewisse Zeit vor der Verschlußöffnung in der optischen Verrichtung des Kopiergerätes ausgesetzt sein. Das in beschriebener Weise bestrahlte Blatt wird dann unmittelbar abgedunkelt und verhindert damit ein Kopieren des Originals in der nachfolgenden Kopierphase.

Andere Variablen zur Verhinderung der Vervielfältigung von Schriftstücken sind mit Kopiergeräten möglich, in denen Kopien auf einem Material mit nicht reproduzierbarem Fotochromismus hergestellt und kopiert werden. Hierbei kann ein Schriftstück auf normalem Papier beispielsweise auf Fotochromatik ausgewechselt. Ist eine Kopie des Originals gewünscht, so kann sie mit dem Spezialkopiergerät hergestellt werden, in dem die Kopiervorrichtung ein elektrofotografisches Gerät ist, in dem im Patentantrag 2 357 809 beschriebenen Art arbeitet. Differenziert sich von den üblichen Kopiergeräten dadurch, daß ein fotochromer Toner und ein Aufzeichnungsbogen verarbeitet wird, das mit fotochromem Material behandelt wurde. Auf diese Weise werden Kopien hergestellt, die nicht reproduzierbar sind. Jeder Versuch, solche Kopien mit normalen Vervielfältigungen zu vervielfältigen, wird infolge der Farbänderungen verhindert.

In allen Ausführungsformen der Erfindung kann die Farbumkehrung des fotochromen Materials auch durch Anpassung des Empfindlichkeitspektrums des fotochromen Stoffes an das von der Lichtquelle abgegebene Spektrum erreicht werden. Enthält beispielsweise ein Kopiergerät eine Lichtquelle mit einem elektromagnetischen Strahlungsspektrum im Bereich von 3000 bis 5000 Angströmeinheiten, so wird eine fotochrome Verbindung ausgewählt, die ihre Farbe in demselben Bereich des

109816/1599

ORIGINAL INSPECTED

2048853

- 9 -

elektromagnetischen Spektrums ändert. Um den Bereich verschiedener Lichtquellen zu bedecken, kann eine Mischung fotochromer Verbindungen verwendet werden, die an die Spektren verschiedener Lichtquellen angepaßt ist. Die Erfindung ist auf diese Ausführungsformen nicht beschränkt, es sind hingegen weitere Ausführungsformen mit anderen fotochromen Verbindungen möglich, bei denen keine besondere Anpassung an ein Lichtspektrum erfolgt.

Sollen ausgewählte Teile eines Schriftstücks nicht reproduziert werden, so kann das Schriftstück nur in diesen Bereichen mit der fotochromen Verbindung behandelt werden. So können beispielsweise Warenpreise nicht reproduzierbar sein, während die Waren selbst nicht verändert werden. Es ist auch möglich, verschiedene fotochrome Farbstoffe zur Behandlung eines Schriftstücks zu verwenden. Beispielsweise können sie in vertikalen oder horizontalen Streifen oder in Form eines Schachbrettmusters vorgesehen sein, oder sie sind auf der ganzen Fläche gemischt und als Überzug aufgebracht, so daß sie bei Beleuchtung eine dunklere Farbe zeigen. In einem solchen Falle erhält ein Schriftstück beim Versuch der Reproduktion in einem Kopiergerät unterschiedliche Farben. Durch Verwendung einer fotochromen Druckfarbe, die dieselbe Farbe wie das mit dem Farbstoff behandelte Papier erhält, wird ein Kopieren bei Einwirkung starken Lichtes verhindert, da der Druck dieselbe Farbe annimmt wie der Untergrund.

Beim Umkehrdruck, bei dem auf einen dunklen oder schwarzen Untergrund aufgedruckt wird, oder bei Verwendung zweier unterschiedlicher Farben für Untergrund und Druck können fotochrome Farbstoffe angewendet werden, die bei Beleuchtung aufhellen.

109816/1598

2048853

- 10 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Versetzung eines auf einer Unterlage vorhandenen Bildes oder eines Schriftstücks in einen seine Reproduktion verhindernden Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß eine Unterlage (11) verwendet wird, die mit einem fotochromen Farbstoff behandelt ist, der bei Beleuchtung eine Abdunkelung oder Aufhellung der Unterlage (11) bewirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Unterlage (11) verwendet wird, die nur teilweise mit dem fotochromen Farbstoff behandelt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Unterlage (11) verwendet wird, von der unterschiedliche Teile mit unterschiedlichen fotochromen Farbstoffen behandelt sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage (11) durch Einwirkung infraroter Strahlung in ihren Anfangszustand zurückversetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage (11) durch Einwirkung von Wärme in ihren Anfangszustand zurückversetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage (11) durch Einwirkung von Lösungsmitteldämpfen in ihren Anfangszustand zurückversetzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein farbloser fotochromer Farbstoff verwendet wird und daß die Unterlage (11) zur gleichen Abdunkelung beleuchtet wird.

109816/1599

2048853

- 11 -

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage (11) vor einer eventuellen Reproduktion in einem Kopiergerät beleuchtet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht zu reproduzierendes Schriftstück mit einem fotochromen Farbstoff behandelt ist, dessen Empfindlichkeitsspektrum an das Beleuchtungsspektrum eines Kopiergerätes angepaßt ist, in dem das Schriftstück vor der eigentlichen Kopiebelichtung beleuchtet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Unterlage (11) mit einem aus einem fotochromen Farbstoff erzeugten Bild (12) verwendet wird.

11. Nicht reproduzierbares Schriftstück, gebildet nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Anteil eines fotochromen Farbstoffes.

12. Kopiergerät zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch eine Belichtungslampe, die eine mit einem Bild (12) versehene Unterlage (11), welche mit einem farblosen fotochromen Farbstoff behandelt ist, vor der Eingabe in die Belichtungsvorrichtung beleuchtet.

13. Kopiergerät nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Strahlungsspektrum der Belichtungslampe dem Empfindlichkeitsspektrum des fotochromen Farbstoffs angepaßt ist.

14. Kopiergerät zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem fotochromen Toner für die Bildentwicklung arbeitet.

10018/1593

ORIGINAL INSPECTED

2048853**- 12 -**

15. Kopiergerät nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß es mit einer fotochromen Druckfarbe arbeitet.

2048853

- 13 -

75 d 5-03 AT: 05.10.1970 OT: 15.04.1971

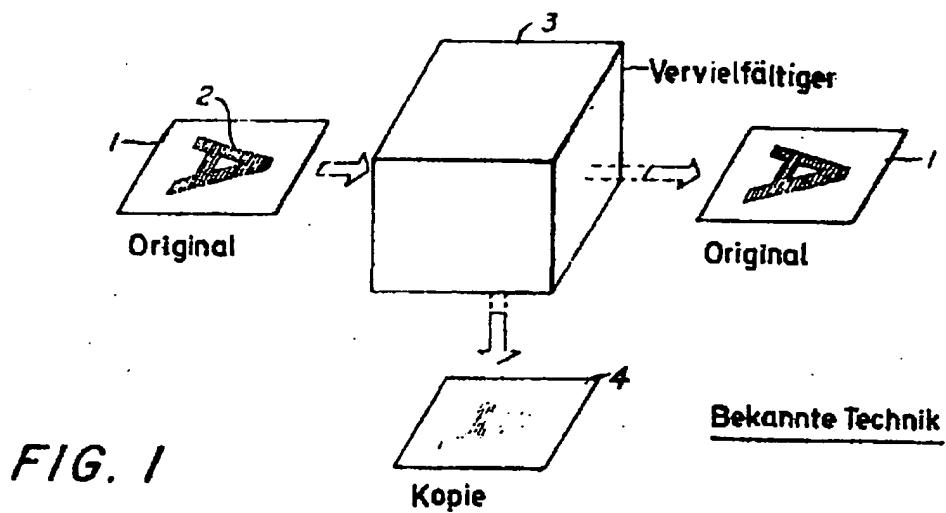


FIG. 1

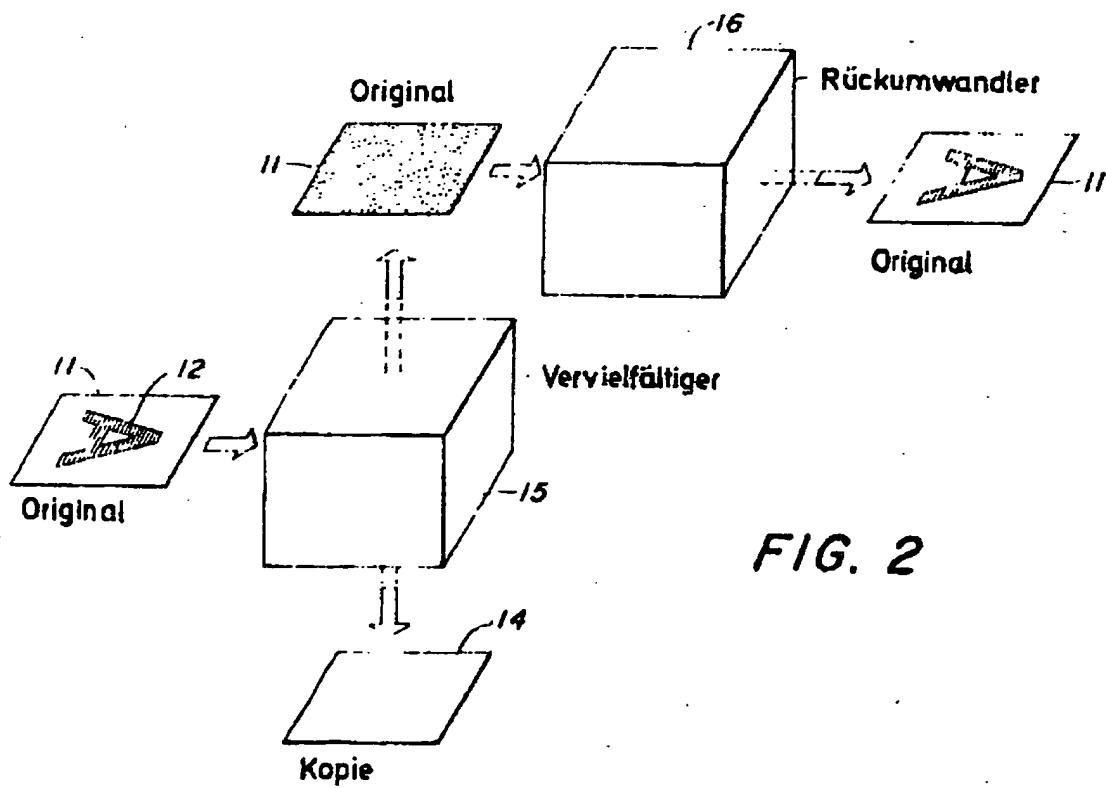


FIG. 2

109816 / 1599

D90100E27

VANCOUVER